

DERWENT-ACC-NO: 1980-44451C

DERWENT-WEEK: 198025

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

) TITLE: Glass for coating zinc oxide varistors - of magnesium zirconium lithium zinc alumino:silico:phosphate crystallised base glass and zinc bismuth antimony alumino:borosilicate glass

PATENT-ASSIGNEE: MEIDENSHA ELEC MFG CO LTD[MEID]

PRIORITY-DATA: 1972JP-0073103 (July 21, 1972)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PUB-DATE       | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|----------------|----------|-------|----------|
| JP 80019042 B | May 23, 1980   | N/A      | 000   | N/A      |
| JP 49030896 A | March 19, 1974 | N/A      | 000   | N/A      |

INT-CL (IPC): H01C007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 80019042B

BASIC-ABSTRACT:

Crystallised base glass of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Li<sub>2</sub>O, ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZrO<sub>2</sub> 80-95 wt. % is mixed with 5-20 wt. % low m.pt. glass of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, b<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> together with a solvent. The mixt. is coated on side surfaces of a varistor body composed mainly of ZnO, and then baked at 1000 degrees C.

TITLE-TERMS: GLASS COATING ZINC OXIDE VARISTOR MAGNESIUM ZIRCONIUM LITHIUM ZINC

ALUMINO SILICO PHOSPHATE CRYSTAL BASE GLASS ZINC BISMUTH ANTIMONY  
ALUMINO BOROSILICATE GLASS

DERWENT-CLASS: L01 L03

CPI-CODES: L01-A; L01-L04; L03-B01A;



特許願  
(特許法第38条ただし  
の規定による特許請求)

昭和47年7月21日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 非直線抵抗体の製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3

3. 発明者

東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内  
林 正彦 外3名

4. 特許出願人

東京都品川区大崎2丁目1番17号

(610) 株式会社明電舎

代表者 平木 駿一



5. 代理人

東京都墨田区江東橋3丁目9番4号 国宝ビル内

弁理士 (6219) 志賀富士弥  
外1名

6. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 願書・圖本 1通
- (4) 委任状 1通

47 073103

明細書

1. 発明の名称

非直線抵抗体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 非直線性がよく誘電率の高い半導体例えば酸化亜鉛を主成分とする非直線抵抗体原料を成形し、モル比で  $SiO_2$  (5.0~7.0)  $Al_2O_3$  (1.0~3.0)  $MgO$  (8~20)  $Li_2O$  (2~1.5)  $ZnO$  (5~1.0)  $P_2O_5$  (0~1.0)  $ZrO_2$  (0~1.0) からなる結晶化基礎ガラスを8.0~1.00wt%と、モル比で  $Bi_2O_3$  (2.5~4.0)  $ZnO$  (8~1.5)  $B_2O_3$  (9~1.5)  $SiO_2$  (1.0~2.5)  $Al_2O_3$  (2~1.0)  $SnO_2$  (2.0~5.0) からなる低融点ガラスを5~2.0wt%の重量比で水あるいはアルコール等の溶剤に分散せしめたものを前記非

19 日本国特許庁

公開特許公報

11. 特開昭 49-30896

44. 公開日 昭49.(1974)3.19

21. 特願昭 47-73103

22. 出願日 昭47.(1972)7.21

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

52. 日本分類

6521 57

62 A221.1

6507 57

59 D4

直線抵抗体原料の成形外周縁部に塗布し1000

℃~1500℃の温度で焼結するようとしたことを特徴とする非直線抵抗体の製造方法。

(2) モル比で  $SiO_2$  (5.0~7.0)  $Al_2O_3$  (1.0~3.0)  $MgO$  (8~20)  $Li_2O$  (2~1.5)  $ZnO$  (5~1.0)  $P_2O_5$  (0~1.0)  $ZrO_2$  (0~1.0) からなる結晶化基礎ガラス8.0~1.00wt%と、モル比で  $Bi_2O_3$  (6.0~8.0)  $ZnO$  (8~1.5)  $B_2O_3$  (9~1.5)  $SiO_2$  (2~1.0)  $Al_2O_3$  (2~1.0)  $SnO_2$  (2.0~5.0) からなる低融点ガラス0~2.0wt%との混合物を、非直線性がよく誘電率の高い半導体例えば酸化亜鉛を主成分とする非直線抵抗体原料の外周縁部に2~8mmの厚み層となるよう金型に充填し、前記混合物と非直線抵抗体原料とを同時成形し、乾燥し

た後に1000～1500℃の温度で焼結する  
ようにしたことを特徴とする非直線抵抗体の製  
造方法。

### 2. 発明の詳細な説明

本発明は非直線抵抗体の製造方法に関するもの  
であり、非直線性が良く誘電率の高い半導体例え  
ば酸化亜鉛を主成分とする非直線抵抗体を成型し  
て得た後、その外周線部に結晶化基礎ガラスと低  
融点結晶化ヘンダガラスを焼結中に気化する溶済  
中に混入させて適宜の手段によりふきつけた後こ  
れを焼結させることにより非直線抵抗体との境界  
面を密着させ且つ気孔率を小にした絶縁性のよい  
非直線抵抗体の製造方法を提供することを目的と  
する。

一般に非直線抵抗体はオームの法則に従わない  
。

いっては線路とアース間の絶縁を保つために直列ギ  
ヤップが必要となり、更に高圧、超高圧用遮雷器  
では多数のギヤップ及び特性要素を使用するが、  
このときは夫々のギヤップの電圧分担を均等にする  
ためには並列にコンデンサ又は抵抗を必要とす  
るため装置全体が高価となる欠点があつた。

上記の欠点を除去するために酸化亜鉛を主成分  
とし  $Bi_2O_3$  などの酸化物を加えて圧縮成型した後  
高温で焼結した後エポキシ系樹脂をコーティング  
し電極を設けた酸化物半導体の非直線抵抗体が提  
案された。この抵抗体はミリアンペア電流領域で  
は非直線指数  $\alpha$  が 5.0 前後、キロアンペアの電流  
領域での  $\alpha$  値は 1.0 程度と従来の  $Bi_2O_3$  型非直線抵  
抗体に比較して非直線性が非 常に秀れ且つ大なる  
誘電率を有する。然るにこの種の抵抗体において

非直線的な電圧-電流特性を有し、電圧が高くなると抵抗が減少し電流が著しく増加する性質を  
有するため避雷器及びサージアブソーバの如き異  
常高電圧の吸収などの用途において大きな効果を  
有する。従来、この種の非直線抵抗体の代表的な  
ものは炭化ケイ素 ( $SiO_2$ ) を主成分とするものが知  
られており、その電圧-電流特性は近似的に  $I =$   
 $(V/C)^\alpha$  で示される。

ここに  $I$  は電流、  $V$  は電圧、  $C$  は抵抗値に対応す  
る定数であり、  $\alpha$  は非直線の程度を示す指数であ  
る。上記の  $SiO_2$  を主成分とするものにあつては數  
百アンペア～20キロアンペアの電流範囲におい  
てのみ非直線指数  $\alpha$  が 3～7 程度であり、この範  
囲外ではほぼオームの法則に近い性質を有する。

このため  $SiO_2$  型非直線抵抗体を用いた避雷器に

は側面絶縁材としてエポキシ系の有機物を使用し  
てはいるためにこの絶縁材と、抵抗体の境界面の密  
着性が悪く、この界面において水分が吸着され特  
性劣化を招き、短波高電耐量が弱く、更に抵抗  
体とエポキシ樹脂との熱膨張率の差が大であるた  
め熱衝撃によりエポキシ樹脂にクラックが生じ劣  
化の原因となる等の欠点があつた。

本発明は上記の欠点を除去したものであり、以  
下図面と共にその一実施例につき説明する。

### 実施例 1

結晶化基礎ガラス粉末  $SiO_2$  (46.0),  $Al_2O_3$   
(18.0),  $MgO$  (18.0),  $ZnO$  (8.0),  
 $Li_2O$  (4.0),  $P_2O_5$  (8.0) を 90wt %, 低融  
点ガラスフリクト  $Bi_{2.5}O_3$  (3.0),  $SnO_2$  (2.8.0),  $ZnO$  (8.0),  $B_2O_3$  (8.0),  $Al_2O_3$

(5.0),  $SiO_2$  (20.0) を 10wt% の重量比のものを水、アルコール等の溶剤に分散させ、それを予め成形された非直線抵抗体原料の側面にスプレーその他の方により塗布し、1000℃～1500℃の温度で焼成する。この焼成時に上記結晶化基礎ガラスは電気絶縁性にすぐれたオーライト結晶を折出し結晶化する。

またガラス成分中の  $SnO$  と低融点ガラスは、結晶化ガラスと素体（抵抗体）との密着性を高めるばかりでなく、焼結時ににおける収縮の過程で素体と塗布物とのはくりを防止し、且つ塗布物の焼結度を高める効果をもつ。

なお実験結果によると、結晶化基礎ガラスはモル比  $SiO_2$  5.0～7.0%（請求範囲の各範囲のもの）、低融点ガラスは  $Bi_2O_3$  (2.5～4.0) の

$SiO_2$  (4.6.0),  $Al_2O_3$  (1.8.0),  $MgO$  (1.8.0),  $ZnO$  (8.0),  $Li_2O$  (4.0),  $P_2O_5$  (8.0),  $ZrO_2$  (2.0) の組成をもつ結晶化基礎ガラスは焼成時に電気絶縁性にすぐれたオーライト結晶を折出し、結晶化する。ガラス成分中の  $ZnO$  と低融点結晶化ヘンダガラスは結晶化ガラスと素体との密着性を高めるばかりでなく、焼結時ににおける収縮の過程で素体と側面充填物との間の剥離を防止し且つ側面充填物の焼成度を高め気孔率をほとんど0%にする効果を持つ。

このようにして得た側面絶縁材を用いると、短波尾放電耐量はエポキシコーティングの場合 30KA × 2 回でも破かいしないが、（それ以上の場合は破かいする）、本発明の場合には 60KA × 2 回と

組成内にあるものでよく、しかも夫々は重量比で 8.0～9.5wt%，5～2.0wt% のものでよい。

### 実施例 2

第1図に示す如く、円筒状の金型1の下端部に円盤状の鉄板2を嵌合してなる圧縮成型金型3中に、円筒状容器4を配置しておき、この円筒状容器4内に非直線抵抗体粉末5を充填し、その外側に結晶化基礎ガラス粉末9.5%，低融点結晶化ヘンダガラス6%の重量比で十分均一になるまで混合した材料6を充填した後円筒状容器4を引き抜き、第2図に示す如く加圧部材7により所要の加圧力  $\Delta P$  をもつて圧縮成型して成型物を得る。

然る後乾燥後 1000℃～1500℃の温度で焼成する。

大きくなる。

又、耐コロナ性、耐アーク性の著るしく増加させることが出来、長期曝露による V1MA 点の劣化を ±5% 以内まで認めるとすると、エポキシコーティングの場合 3000～6000 時間であるが、本発明の場合には 1 年以上と著るしく耐久性を増加させることが出来る。

なお、上記説明は抵抗体の成形後に結晶化基礎ガラス及び低融点結晶化ヘンダガラスを塗布した後焼結する場合を説明したが、本発明はこれに限ることなく、抵抗体と上記の絶縁材とを粉末の状態において同時に一体的に圧縮成型した後、これを焼結して得る方法を採用する場合にも適用し得るものである。

更に、湿気の多い場所において使用する場合等